内耗技术在软物质研究中的一些应用[1]

吴学邦[2]　刘长松　朱震刚

中国科学院固体物理研究所，材料物理重点实验室，合肥 230031

摘　要：软物质物理已成为物理学发展迅速的重要前沿学科。描述软物质复杂非平衡态动力学及其运动规律是理解其宏观性质的关键。内耗与力学谱作为材料缺陷与力学性质研究的重要实验技术，它能够很灵敏探测和研究材料中发生的复杂相变和弛豫动力学过程。文章结合作者近年来的典型工作，介绍了内耗技术在软物质研究中的一些应用，阐述了内耗手段发挥的独特作用。随着内耗测试新方法、新技术和内耗新理论的不断出现和完善，相信未来内耗技术在材料科学和凝聚态物理研究领域将起到越来越重要的作用。

关键词：内耗，软物质，弛豫动力学，非晶聚合物，胶体，颗粒物质

Examples for application of internal friction technique in the study of soft matter

WU Xue-Bang　LIU Chang-Song　ZHU Zhen-Gang

(Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences. Hefei 230031)

Abstract: Soft condensed matter physics has become a fast developing and important front line subject in physics science. Understanding the complex non-equilibrium dynamics and the pattern of movement is the key to many macroscopic properties of soft materials. The internal friction, as an important and powerful experimental technique for the study of defects and mechanical properties of materials, is sensitive to complex phase transformations and relaxation dynamics in condensed mater. In this work, we demonstrate the applications of internal friction technique in the study of soft matter based

1 国家自然科学基金（批准号：11374298 和 11174283）资助项目

2 Email: xbwu@issp.ac.cn

on our recent typical works. With the emerging and development of new measurement methods and technologies and new internal friction theories, we believe that internal friction technique will play a more important role in the investigation of condensed matter physics and materials sciences.

Keywords: Internal friction, soft matter, relaxation dynamics, amorphous polymers, colloids, granular matter

1 引言

自 1991 年法国物理学家德热纳（P. G. de Gennes）提出软物质的概念以来，软物质物理已成为凝聚态物理研究的重要前沿领域[1,2]。软物质一般由固、液、气集团或大分子等基元组成，如液晶、聚合物、胶体、膜、泡沫、颗粒物质、生命物质等。软物质在日程生活和生产中广泛存在，如发胶、油漆、洗涤液、牛奶、洗发水、化妆品等。软物质的最基本特性是在外界小作用下引起的大响应和自组织现象，其力学性质上常表现出粘弹性行为。软物质的组成复杂，组成单元间相互作用弱，涨落支配其运动，因此软物质常处于热力学非平衡态，导致其结构与性质随时间演化。因此，动力学研究是理解软物质宏观性质的关键，探索其复杂动力学及其运动规律是软物质物理面临的基本问题之一。由于软物质组成单元的结构及其相互作用的复杂性，所涉及到的空间尺度和时间尺度很宽（从微观、介观到宏观；从纳秒、秒到年），实验上通常需要采用多种方法来研究其结构演化和动力学行为，如量热法、显微技术以及光谱技术（如光散射、介电谱、核磁共振谱和中子散射谱等）。同时，积极探索将传统的业已成熟的结构敏感性实验方法用于软物质的动力学研究，从中发现新现象、新规律并有所创新十分必要，对于全面理解软物质的结构与性质具有重要的意义。

作为谱学技术中的一员，内耗与力学谱研究物体在外加场下的机械能损耗行为[3]。外加场可以是一个脉冲、准静态的或谐波的应力/应变（频率范围~10^{-6}-10^{12} Hz）信号。由于内耗测量频率范围可高达 18 个数量级，因此它可用来探测材料中发生在不同时间尺度下的弛豫过程：从高分子协同的慢弛豫过程到原子或分子扩散运动的快动力学过程。与其它谱学技术相比，内耗测量采用的应力/应变振幅很小，对被

测物体没有任何破坏作用，所以它是一种无损力学诊断方法。此外，内耗技术还具有一些优点，如试样易于制备且可非破坏性重复使用、对于微区成分和结构状态敏感、可反映材料在各种复杂外界环境（如温度、压力、电磁场、辐照等）下的力学性能等。因此，内耗技术可以提供一些其它实验手段无法得到的信息，在一些研究领域能发挥其独特的作用，这促进了内耗与力学谱这一特色学科的发展。然而，需要指出的是，内耗技术是一种间接测量方法，所测得的模量和内耗值都是宏观量（与介电谱测得的介电常数和介电损耗类似），这些物理量的变化可以反映材料内部发生的微观事件。但是，如何将宏观实验探测到的弛豫/相变过程与微观具体事件——对应日系起来通常比较困难，对内耗谱的解析和机理分析处理一般需要一个由“假设”到“印证”的过程，需要结合其他实验或理论计算模拟结果。

在固体物理领域，内耗与力学谱技术应用广泛，可用于研究材料中点缺陷弛豫、电子和声子弛豫、位错弛豫、晶界弛豫、磁磁畴和铁电畴的运动、相变、界面效应以及判断材料的阻尼本领等[4-7]。随着内耗测量技术的不断发展，近年来其应用领域已拓展到液态物理和软凝聚态物理，如研究液态金属的结构转变[8]、小分子的玻璃化转变[9]、固-液界面间相互作用[10]、脂质膜的动力学[11]、聚合物亚浓溶液的粘弹性[12]、聚合物链段弛豫[13]、颗粒物理的阻塞（Jamming）[14]等等。这些工作表明内耗技术能够有效探测和研究软凝聚态物质的结构转变与动力学弛豫行为。本文首先介绍软物质内耗测试技术和基本原理，然后结合近年来我们在软物质研究中的具体应用实例：非晶聚合物的 sub-Rouse 模式的弛豫机制、胶体的复杂相行为以及颗粒物质的能量耗散规律，来介绍内耗与力学谱技术在软物质研究中发挥的重要作用。

2 软物质内耗测量与基本原理

基于低频“葛摆”，我们设计搭建了软物质内耗仪，用于测量液态和软物质的内耗和相对模量值[15]。图 1 是软物质内耗仪的示意图。与固体倒扭摆不同的是摆杆下部连接了一个中心对称的倒扣圆转筒，以及一个固定于底座、具有中心对称且开口向上的夹层圆筒容器。测量时，上摆杆中的永磁铁受到交变外应力 $F(t)=F_0\sin(\omega t)$作用带动摆杆做强迫振动，使转筒剪切夹层圆筒中的样品。此时摆杆中的反射镜发生转动，通过光电探测器可以获得摆杆的扭转应变 $A(t)=A_0\sin(\omega t-\delta)$。分析应力和应变曲线即可得到样品的相对模量值（$G=F_0/A_0$）和内耗值 $\tan\delta$。

图 1 基于“葛摆”改进的软物质内耗仪装置示意图。1—悬丝；2—永磁铁；3—驱动线圈；4—反射镜；5—光源；6—信号接收装置；7—上摆杆；8—倒扣圆转筒；9—夹层圆转筒；10—金属丝（提供恢复力和防止侧振）

从宏观上看，应力与应变的相位差决定了样品内耗值的大小。微观上内耗是由于材料内部发生的物理过程而导致的。内耗机理研究，就是根据内耗和模量随外部参数（温度、电磁场、频率、压强等）的变化规律来探知材料内部发生物理过程的本质。常见的内耗峰有相变型内耗峰和弛豫型内耗峰两种。对于相变型内耗峰，其峰温与测量频率无关，它对应于相变温度。对于弛豫型内耗峰，其峰温（峰频）随频率（温度）的升高向高温（高频）处移动。如果弛豫峰由纯指数型关联函数 exp(-t/τ)来描述，弛豫单元之间无相互作用，则该内耗峰是为德拜型的，其内耗可表达为

, (1)

其中 $\omega=2\pi f$ 为振动角频率，Δ 为弛豫强度，τ 为弛豫时间。对于简单热激活弛豫过程，其弛豫时间一般遵从 Arrrhenius 关系式：$\tau = \tau_0\exp(H/k_BT)$，其中 H 是激活能，k_B 是波尔兹曼常数，τ_0 是弛豫时间指数前因子。根据峰温处 $\omega\tau = 1$，通过测量不同频率下内耗峰的移动即可获得弛豫过程的激活能。对于复杂弛豫过程，其弛豫时间一般遵从 Vogel-Fulcher-Tammann（VFT）关系式：$\tau = \tau_0\exp[B/k_B(T-T_0)]$，其中 T_0 是临界特征温度。

如果弛豫峰是非指数型，弛豫单元之间存在多体相互作用，则该弛豫性内耗峰为是非德拜型的，其弛豫函数一般遵从非指数衰减方程，称为 KWW 方程

, (2)

其中 β 为非指数因子，$0<\beta\leq1$。此外，非德拜弛豫通常也可以用倪嘉陵提出的耦合模型（Coupling Model）来描述[16]。当时间大于临界时间 t_c 时，其弛豫函数的表达式为

, (3)

其中 n 是耦合参数（n=1-β，），它随着耦合强度的增强而增大；（其中 τ 是无耦合作用是的弛豫时间，满足 Arrhenius 关系式，而 τ*表示耦合的弛豫时间）。根据耦合模型，还可以获得弛豫过程的本征激活能 $H = (1-n)\, H^*$, H^*是有耦合作用的测量

激活能。耦合模型已被广泛应用于研究高分子、离子导体、非晶材料等复杂体系的多体协同弛豫过程。

3 非晶聚合物的 sub-Rouse 模式的弛豫机制

聚合物材料在日常生活生产中无处不在，应用广泛。从基础研究角度来看，由于聚合物不易晶化，它们可以用来研究玻璃体系的普适规律，特别是用于研究玻璃态至橡胶态转变过程中的链段弛豫动力学研究行为。一般而言，非晶聚合物由玻璃态至橡胶态转变过程中主要存在三种弛豫机制：局部链段 α 弛豫（对应于玻璃化转变），sub-Rouse 模式以及 Rouse 模式。在此转变过程中聚合物材料的柔量值一般由玻璃□的 10^{-9} Pa^{-1} 增加到橡胶态的 10^{-5} Pa^{-1}。其中，α 弛豫发生过程中材料的柔量□的变化范围约为（10^{-9}-4×10^{-9}）Pa^{-1}，而 Rouse 模式所对应的柔量值变化范围约为（10^{-7}-10^{-5}）Pa^{-1}。因此，sub-Rouse 模式转变弛豫过程中材料柔量值的变化区间约为（4×10^{-9}-10^{-7}）Pa^{-1}。对于就弛豫元长度而言，α 弛豫对应于高分子的玻璃化转变，其的弛豫元约为 3 个单体单元，sub-Rouse 模式的弛豫元约为几十个单体单元，介于 α 弛豫和 Rouse 模式（高斯亚分子）之间。

最早在聚异丁烯（PIB）中 Ngai 等人利用光子关联谱技术发现了 sub-Rouse 模式并研究其弛豫规律[17]。由此，引发了人们利用各种实验手段研究不同聚合物材料的 sub-Rouse 模式的特征，如光散射、蠕变以及介电弛豫谱测量技术；所涉及的材料主要包括 PIB、聚异戊二烯（PIP）、hh 聚丙□（head-to-head PP）、聚已酸内酯（PCL）以及含 PIB 链段的共聚物等少数聚合物。研究结果表明 sub-Rouse 模式的弛豫时间的温度依赖性要强于 Rouse 模式但弱于 α 弛豫。然而，对于非晶聚合物中 sub-Rouse 模式在非晶聚合物存在的普适性及其内在本质却知之甚少。

利用软物质内耗仪，我们研究了一系列常见非晶聚合物材料如聚苯乙烯（PS）、聚醋酸乙烯酯(PVAc)、聚甲基丙烯酸烷基酯(PnAMA)的链段弛豫动力学[18-23]。图 2 是聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的内耗随温度与频率的变化曲线。由图可见，内耗谱上呈现两个峰 α 和 α' 峰，对应于两种弛豫模式。研究发现由于聚合物链段弛豫之间的耦合作用较强，各弛豫峰相互重叠，很难将其一一解析。利用二维关联谱技术，可以有效将内耗曲线分解为三个峰[22]，分别对应于 α 模式，sub-Rouse 模式和 Rouse 模式，如图 3 所示。

图 2 聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA，分子量为 12 万）的内耗随温度和频率的变化关系曲线

图 3 PMMA（分子量为 3.4 万）内耗曲线的二维关联谱（频率区间为 $10^{-2.3}$ 至 10^{2} Hz；红色区域为正，蓝色区域为负）。基于二维关联谱结果，内耗曲线可划分成三个区域，从左到右分别对应于 Rouse 模式、sub-Rouse 模式和 α 弛豫

图 4 是~~PS~~PMMA 的 sub-Rouse 模式的弛豫时间随温度的变化曲线。通常在玻璃化转变温度（T_g）~~以上~~附近聚合物的链段弛豫动力学由单一的 VFT 拟合曲线来描述。然而，对 sub-Rouse 模式~~的弛豫时间的分析发现而言，~~其弛豫动力学行为需要两条 VFT 拟合曲线来描述，即在温度 T_B~1.2 T_g 处体系的动力学存在一个转折性变化。进一步分析表明，弛豫时间的衍生量 $\phi_T = (-d\log\tau/dT)^{-1/2}$ 在温度 T_B 处同样出现一个转折性变化（见图 4 中左上角插图）。此外，弛豫强度、弛豫时间分布参数、构象熵变化量在 T_B 处也出现一个转折性变化[20-23]。这些结果都显示 sub-Rouse 模式的动力学在 T_B 处发生了转折性变化。利用耦合模型分析~~研究~~发现，在 T_B 处~~，~~其耦合参数 n 随温度的变化发生了一个转变（见图 4 中右下角插图），这表明 sub-Rouse 模式的弛豫动力学在 T_B 处出现的不连续变化是由降温过程中分子间的耦合作用显著增强引起的。此外，还研究了分子量、侧链结构以及共混物组分对 sub-Rouse 模式动力学行为的影响，发现聚合物 sub-Rouse 模式在 T_B 处的弛豫时间几乎不变，约为 0.1s，与分子量、侧链结构以及共混物的组分无关[23]。

图 4 PMMA 聚合物 sub-Rouse 模式的弛豫时间随温度的变化关系曲线。左上角插图为弛豫时间对数的导数随温度的变化曲线；右下角插图为耦合参数随温度的变化曲线

左上角插图横坐标为 T(K)，纵坐标为 ϕ_T (无量纲，不用标)

右下角插图横坐标为 T(K)，纵坐标为 n (无量纲，不用标)

因此，非晶□聚合物中 sub-Rouse 模式对于非晶态聚合物而言是普遍存在的，且它具有与 α 弛豫类似的本质，也属于链段间耦合或关联弛豫，但耦合程度要低于 α 弛豫[20,23]。此外，与小分子的结构弛豫以及高分子的 α 弛豫一样，sub-Rouse 模式的弛豫动力学在温度 T_B 处存在一个转折性变化。由于 sub-Rouse 模式仅存在于高分子材料中（简单小分子材料没有），是高分子材料所特有的而小分子材料没有，因此它为研究高分子在 T_g 附近的动力学以及玻璃化转变的物理机制提供了新视角。

4 胶体的复杂相行为

高分子胶体的相行为非常丰富，在一定条件下可呈现液态、凝胶态、玻璃态（吸引玻璃和排斥玻璃）等。研究高分子胶体的聚集行为及其相转变机制已成为软凝聚态物理的热点之一，迫切需要更多实验手段来探测和研究其丰富而复杂的相转变行为，特别是高分子浓溶液和微凝胶体系。

聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯（ PEO-PPO-PEO）嵌段共聚物是用共价键将亲水的 PEO 链段和疏水的 PPO 链段联结在一起的高分子，它是一类非离子型的高分子表面活性剂。PEO-PPO-PEO 因具有温度敏感胶团化及不同晶型凝胶结构的特点而备受关注。图 5 是 $PEO_{37}PPO_{56}PEO_{37}$ 水溶液的相图[24]。图中的相界线是由小角中子散射实验所测得，数据点则是由内耗实验结果而获得。由图可见，内耗结果与相图一致，这表明内耗技术能灵敏探测胶体中复杂的相转变行为。

图 5 $PEO_{37}PPO_{56}PEO_{37}$ 水溶液的相图

内耗技术不仅可以再现其它实验手段得到的结果，还能揭示一些新现象与规律 。$PEO_{13}PPO_{30}PEO_{13}$ 溶液在不同温度和浓度下的内耗谱如图 6 所示。由图可见，在低浓度区域（$\phi < 40$ wt%）和高浓度区域（$\phi > 59$ wt%），溶液的内耗谱上存在一个峰，即 P_1 峰。当浓度位于“凝胶岛”的两侧处（~39 和 60 wt%），体系的粘弹性行为相似，即损耗模量（或内耗）与频率之间呈现标度关系，分析表明 P_1 内耗峰与溶液中胶团粒子间形成的逾渗网络结构相关[25]。当浓度达到 40 wt%（或 59 wt%）时，P_1 内耗峰

的高度显著升高，体系形成纺锤形的“凝胶岛”，这表明凝胶的形成主要是由溶液中胶体胶团粒子的逾渗网络结构演变而来。因此，内耗技术能够动态研究反映胶体中凝胶的形成过程，从而揭示凝胶的其形成机制[25]。此外，凝胶化形成过程中内耗峰的位置与测量频率无关，表明凝胶转变化具有一阶相变的特征。

图 6 $PEO_{13}PPO_{30}PEO_{13}$ 溶液在不同温度和浓度下的内耗谱. 图中 P_1 峰与胶团粒子形成的逾渗网络结构有关

聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)类响应性微凝胶因在药物输送与释放、生物物质分离和催化等领域有着广阔应用前景;，而备受人们关注。PNIPAM 水溶液具有低临界溶解温度 LCST（约为 33°C），即当温度高于 33°C，高分子链的构象发生由无规线团到蜷缩球体（Coil-to-Globule）的转变，因此 PNIPAM 微凝胶存在体积相转变。当温度略低于 33°C 时 PNIPAM 微凝胶处于溶胀状态，当温度稍微高于 33°C 时微凝胶体积急剧收缩。温度改变时，不仅 PNIPAM 微凝胶的形态发生变化，它们之间的相互作用也将发生改变。此外，由于 PNIPAM 微凝胶是一种软球，当浓度很高时，它们之间的相互挤压也会导致体系的结构发生变化。因此，PNIPAM 微凝胶体系呈现出非常丰富的相行为。

图 7 温度为 25ºC，不同浓度的 PNIPAM 微凝胶水溶液的损耗模量 G''和内耗 $\tan\delta$ 随频率的变化关系曲线。随着微凝胶浓度的增加，体系历经液态—玻璃态—凝胶态的转变

利用内耗技术研究了三种不同交□度的 PNIPAM 微凝胶体系在较高浓度下的粘弹性行为[26]。研究发现 PNIPAM 微凝胶水溶液的内耗在 33 °C 附近存在一个极小值，其位置不随频率而变化，它对应于 PNIPAM 微凝胶的体积相转变。为了表征 PNIPAM 微凝胶体系的相行为，我们测量了体系在不同浓度和温度下的内耗-频率谱。图 7 是交联度为 6%的 PNIPAM 微凝胶水溶液在相同温度（25ºC）及不同浓度下的损耗模量 G''和内耗 $\tan\delta$ 随频率的变化曲线。由图可见，体系的损耗模量和内耗在三个浓度（7 wt%，20wt%和 50wt%）下表现出不同的响应行为。当浓度为 7 wt%时，损耗模量与频率之间的关系满足 $G''\sim\omega^1$，这表明体系具有粘弹性液态的特征，即

在低浓度时呈现液态。此时内耗与频率的关系也满足 $\tan\delta \sim \omega^1$。当浓度上升到 20 wt%时，损耗模量和内耗谱上都出现一个明显的极小值，这表明体系已具有玻璃态材料的显著特征，处于玻璃态。这是因为微凝胶粒子逃离周围粒子组成的“笼子”时需要消耗更多的能量，导致低频端内耗□的增大。当浓度上升到 50 wt%时，损耗模量和内耗与频率之间满足幂指数关系 $G'' \sim \omega^n$（n<0.5）。这种幂指数的频率响应曲线行为表明体系处于凝胶态，这种结构源于逾渗转变（percolation transition）。因此，随着微凝胶浓度的增加，体系发生了由玻璃态到凝胶态的转变。这与其他实验技术以及数值模拟得到的结果一致[26]。

图 8 不同交□度 PNIPAM 微凝胶水溶液随温度和浓度变化的相图（红色，橄榄色和蓝色线分别代表交联度为 4%，6%和 10%的 PNIPAM 微凝胶）

由此，我们构建了不同交□度 PNIPAM 微凝胶水溶液随温度和浓度变化的相图如图 8 所示。Error: Reference source not found 当温度低于 LCST 时，体系呈现粘弹性液体的性质。随着浓度的增加，微凝胶粒子逐渐失去“自由”。当浓度上升到一定程度时，微凝胶粒子会被其近邻粒子组成的“笼子”束缚住，其运动仅局限在“笼子”的内部。此时体系处于玻璃态，微凝胶之间由于空间位阻而呈现出排斥相互作用。随着浓度的进一步升高，粒子间的挤压变形使得 PNIPAM 微凝胶外层伸展的链以及交联程度不高的区域发生互相交叠和贯穿，导致粒子的形状偏离球状结构，粒子间的相互作用不再各向项同性而变得有取向性。最终“笼子”结构瓦解，体系出现逾渗行为，形成凝胶态结构。值得一提的是，随着交联度的增加，微凝胶体系发生相转变的整体浓度有所升高，可能的原因在于微凝胶的体积随交联度的增加而减小。该结果丰富和加深人们对 PNIPAM 微凝胶体系相转变行为的认识与理解。

此外，将 NIPAM 与憎水或亲水单体共聚后会使得共聚物水溶液的 LCST 下降或者上升。对于无规共聚物而言，少量的共聚单体可以使得 LCST 发生显著变化甚至消失。通过我们合成了丙□酸（AA）含量不同的 NIPAM-AA 嵌段共聚物（AA 含量为 25，50 和 75 mol%），并利用内耗技术研究了共聚物水溶液的相行为[27]。研究发现对于含 AA 含量较少的两种共聚物水溶液（含量为 25 和 75 mol%），其相行为主要由 NIPAM 链段支配。随温度的升高，体系的内耗在 30 ºC 附近显著下降至极

小值，这是由于随温度升高 NIPAM 链段随温度升高体积收缩卷曲收缩导致的，它对应于体系的体积相转变。在温度高于 LCST 时，体系的内耗-频率谱上出现一个极小值，这表明体系具有玻璃态行为，它是由于高温下 NIPAM 链段收缩导致形成以其为核、AA 链段为壳的胶束球聚集而产生的。然而，对于 AA 含量为 75 mol%的共聚物水溶液，随着温度的升高，其内耗值缓慢地下降，没有出现明显的体积相转变，这说明此时体系的相行为主要由 AA 链段支配。此时体系的内耗-频率谱上出现一个内耗峰，研究发现它对应于体系的α弛豫行为，且其弛豫时间满足 Arrhenius 关系，激活能约为 53 kJ/mol。如此大的激活能可能是由于体系中存在大量的氢键而导致的[27]。由此可见，通过改变共聚物中各组分的含量，可以调节体系的相行为动力学和相行为动力学。

5 颗粒物质的能量耗散规律

颗粒物质在自然界及日常生活中普遍存在，例如自然界中的砂石、土壤、建材、浮冰、积雪及日常生活中的粮食、糖、盐等。有时，很多其他离散态物质体系，例如地球板块运动以及公路上车辆的流动，也常作为颗粒体系来处理。颗粒物质中力的分布是不均匀的，并且通过不均匀力链形成力的网络，力链上颗粒承受的力很强，而其它位置上颗粒受的力则很弱，所以力链上颗粒的任何微小的位置变动都会引起整个体系中力分布的很大变化。给我国国民经济带来重大经济损失的自然灾害山体滑坡就是颗粒体系中某处剪切应力超过力链的屈服值造成力链网络断开，发生颗粒流动的结果。提高对山体滑坡运动规律的认知，并指导山体滑坡灾害的防治，需要我们深入研究弹性能量在颗粒物质中的传播和耗散规律，特别是颗粒体系中力链结构及其在外加应力作用下的变化规律[28]。

利用内耗技术，研究了几种常见颗粒体系如砂粒、铁粉和铝粉（颗粒粒径 $d\approx0.11$mm）的相对能量耗散性质。测量的变量主要有三个：剪切振幅 A_0，探针插入颗粒体系的相对深度 L/d（L 是绝对深度）以及测量频率 f。研究砂粒体系的内耗随 A_0 的变化发现以下特征：①当 L/d 较小时，内耗随 A_0 增大单调减小；②随着 L/d 增加，当其达到某一临界深度后，内耗随 A_0 增大先升高后降低，出现一个能量耗散峰；③内耗峰的位置随 L/d 的增加向高振幅端移动[28,29]。针对这些特征，初步提出了一个流变耗散模型来解释，模型假定颗粒体系有一系列的非线性水平层组成。在剪切作用下，可以将非线性水平层分为两部分：上部分支和下部分支。上部分支由

一个滑块和弹簧来表示，二者的特征量分别为临界摩擦力 T_a 和剪切模量 G_a，该分支参与耗散能量；下部分支完全由一个剪切模量为 G_b 的弹簧来表示，它为体系提供弹性回复力，基本不参与能量耗散。研究发现该理论模型基本可以描述内耗实验结果[28]。

图 9 不同压强下砂粒体系的内耗随频率和外压力的变化关系曲线

此外，内耗技术还可用来探知颗粒体系的骨架结构--力链随外场变化（压强外加压力）变化的动力学规律，揭示聚集态颗粒物质的能量输运和耗散性质[30]。对于不同颗粒体系如砂粒、铁粉和铝粉等，其内耗-频率谱中分别均出现三个明显的能量耗散峰。随着外加压强压力（0-400 Pa）的增加，各体系三个耗散峰均向高频端移动，如图 9 所示。研究发现这些耗散峰与颗粒的种类、粒径大小、表面粗糙度以及系统的共振频率均无关。初步认为该耗散峰来源于颗粒体系中不同长度颗粒链的共振耗散。随着频率的降低，内耗峰依次对应于双颗粒链、三颗粒链和四颗粒链的共振耗散，如图 10 所示。

图 10 不同长度颗粒链及相应共振内耗峰的示意图

一般而言，颗粒间的相互作用力 F 与形变量 h 之间的关系满足非线性赫兹(Hertz)接触定律，11Section 3

(4)

其中 R 为颗粒球体的半径，E 是颗粒材料的杨氏模量，ρ 是密度，ν是泊松比。由此，颗粒链间的法向劲度系数 k 为

(5)

类似于简谐振动，由 i 个颗粒组成的颗粒链的共振频率为

(6)

其中，m 为单个颗粒的质量，k_i 是含有 i 个颗粒的颗粒链的劲度系数。假定颗粒链是由两个颗粒组成的弹簧（基元）串联起来的，则 $k_i = k_2/(i\text{-}1)$，其中 k_2 为含有两个颗

粒的力链劲度系数。由式（6）可以理论推导出不同长度颗粒链共振频率之间的比 。例如，两颗粒链与三颗粒链的共振频率之比 $f_2/f_3=$，两颗粒链与四颗粒链的共振频率之比 $f_2/f_4=$。通过与实验值相比较发现它们之间几乎一致，这进一步证实耗散峰来源于不同长度颗粒链的共振耗散。

结合式（5）和式（6），两颗粒力链的共振频率 f_2 可表达为

（7）

图 11 为不同压强下三种颗粒体系中力链的共振频率 f_2 与形变量 h 等因素之间的关系曲线。由图可见，当压强逐渐增加时，f_2^2 随 $h^{1/2}E/\rho(1-\nu)$ 的增加而线性增加，实验数据的斜率与 Hertz 定律理论预测值 $(R^{1/2}/(4\pi^2V)=6.35)$ 一致，这表明颗粒链的共振频率与形变量等因素之间存在一个普适的标度关系，它不依赖于颗粒种类及外加压强等。此外，研究发现 Hertz 接触定律可以很好描述低频微剪切振动下颗粒之间的相互作用[30]。

图 11 不同颗粒体系的力链共振频率 f_2^2 随 $h^{1/2}E/\rho(1-\nu)$ 的变化关系图，其实验斜率值与理论推导 （6.35）一致

6 结束语

内耗与力学谱是 20 世纪 50 年代创立的凝聚态物理和材料科学的交叉学科，同时也是研究材料缺陷与力学性质的一种门重要的实验技术。我国著名金属物理学家葛庭燧先生发明的“葛氏扭摆”，并由此发现的“晶界弛豫内耗峰”（又称为“葛氏峰”），奠定了内耗学科的测试方法和实验基础。经过 60 多年的发展，内耗学科的基础理论已经形成并逐步完善，其在各个方面的应用也在不断拓展，特别是在 20 世纪 80 年代内耗研究达到高峰。通过改变测试条件（如频率、振幅、升降温速率等）和试样的处理过程（如冷热轧、退火、淬火等），内耗技术可定量或定性表征材料中缺陷行为和相变过程。此外，内耗技术可以直接判定材料的阻尼性能。然而，由于解谱内耗技术自身也存在一些缺点，如有时它对材料微结构变化过于敏感而导致内耗谱的解析与机理分析工作较为困难、试样尺寸与夹持比较严格、以及内耗测试标准缺乏等。另外，其它现代化仪器如热分析、光谱和电镜技术近些年来发展迅速。这两方面原因使得复杂、设备陈旧以及其它现代化仪器如热分析、光谱和

电镜技术的快速发展，内耗仪变得不再是一般实验室的常规或必备设备了，从事内耗研究的科研人员也逐渐减少。

近年来，随着我国社会和经济的高速发展，各种新材料和新物理现象与机制不断涌现，迫切需要一些特色实验手段来对其进行研究，以弥补常规实验技术的不足。内耗与力学谱技术正是由于其对材料微观缺陷和结构的高度敏感性以及可捕捉其它实验手段不易得到的缺陷动力学性质，而越来越受到了人们的重视。例如，近年来内耗技术在聚变反应堆中关键材料（结构材料和面向等离子体材料）的辐照损伤机理研究上可发挥独特作用。它可以用于研究辐照下材料中晶界、位错、氢/氦等缺陷的扩散动力学行为及其机制。本文着重介绍了内耗技术在软物质研究中的应用，先后阐述了其在非晶聚合物的链段弛豫机制、胶体的复杂相行为以及颗粒物质的能量耗散规律等研究方面发挥的独特作用。随着现有内耗仪的精度和功能的不断拓展以及一些新的内耗测量技术，包括纳微尺度与薄膜材料的内耗测量技术（从宏观到微观）以及液态与软物质的内耗测量技术（从固体到液体和软物质）的不断完善和创新，内耗技术在材料科学和凝聚态物理领域的应用前景将更加广阔。

致谢 作者向其他合作者，以及推荐本文的方前锋研究员一并表示衷心感谢。

参考文献

[1] de Gennes P G. Rev. Mod. Phys., 1992, 64: 645.

[2] 陆坤权, 刘寄星. 软物质物理学导论. 北京: 北京大学出版社, 2006 [Lu K Q, Liu J X. Introduction to Soft Matter Physics. Beijing: Peking University Press, 2006 (in Chinese)]

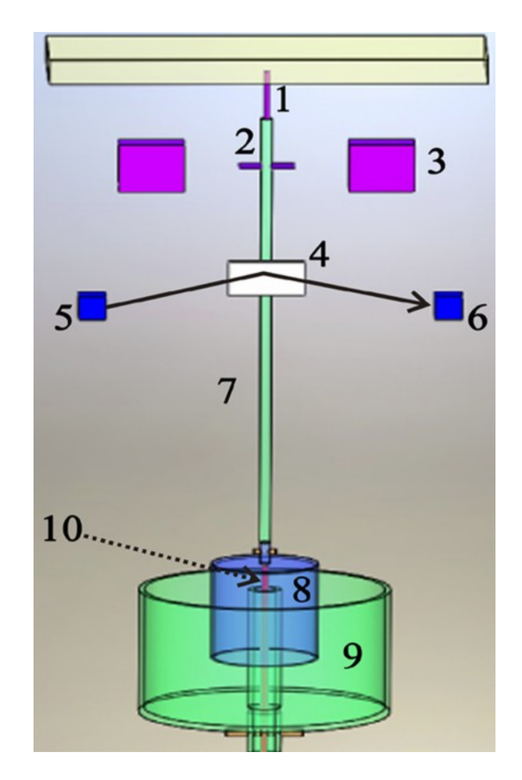
[3] Magalas L B, Solid State Phenomena, 2003, 89: 1.

[4] Nowick A S, Berry B S. Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, New York: Academic Press, 1972.

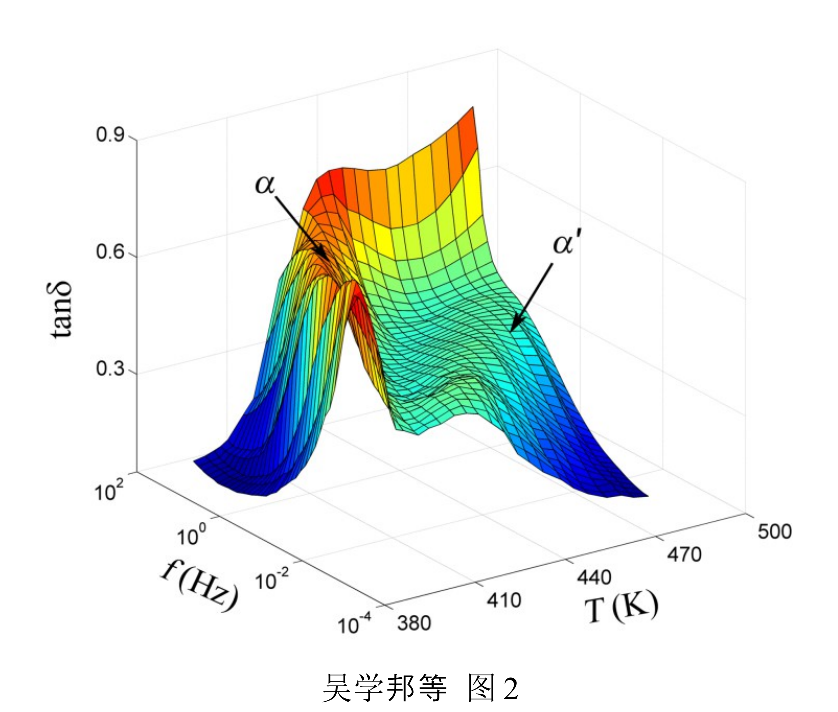
[5] 葛庭燧著, 固体内耗理论基础—晶界弛豫与晶界结构. 北京: 科学出版社, 2000 [Ge T S. Theoretical Foundation of Internal Friction in Solids, Beijing: Science Press, 2000 (in Chinese)]

[6] 方前锋, 金学军著. 内耗与力学谱基本原理及其应用. 上海: 上海交通大学出版社, 2014 [Fang Q F, Jin X J. Basic Principles and Applications of Internal Friction and

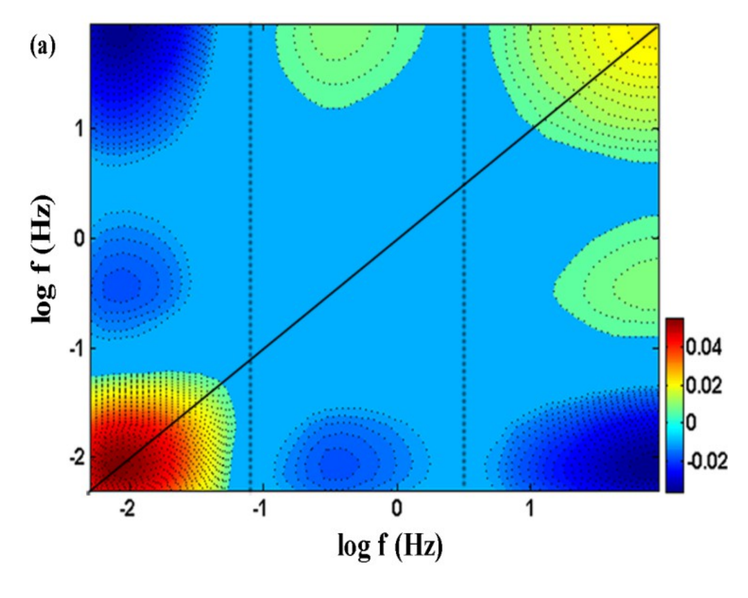
Mechanical Spectroscopy, Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2014 (in Chinese)]
[7] 方前锋, 王先平, 吴学邦等. 物理, 2011, 40: 786 [Fang Q F, Wang X P, Wu X B *et al.* Wuli (Physics), 2011, 40: 786 (in Chinese)]
[8] Zu F Q, Zhu Z G, Guo L J et al. Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 125505.
[9] Ying X N. Phys. Scripta, 2013, 88: 025603.
[10] Yagodzinskyy Y, Straka L, Hanninen H. Mat. Sci. Eng. A, 2006, 442: 538.
[11] Castellano C, Generosi J, Congiu A et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 233905.
[12] Wang Y Z, Li B H, Xiong X M et al. Soft Matter, 2010, 6: 3318.
[13] Wu J R, Huang G S, Wang X A et al. Macromolecules, 2012, 45: 8051.
[14] Sellerio A L, Mari D, Gremaud G et al. Phys. Rev. E, 2011, 83: 021301.
[15] Wu X B, Xu Q L, Shui J P et al. Rev. Sci. Instrum., 2008, 79: 126105.
[16] Ngai K L. Relaxation and Diffusion in Complex Systems, New York: Springer Press, 2011.
[17] Ngai K L, Plazek D J, Rizos A K. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1997, 35: 599.
[18] Wu X B, Zhu Z G. J. Phys. Chem. B, 2009, 113: 11147.
[19] Wu X B, Zhou X M, Liu C S et al. J. Appl. Phys., 2009, 106: 013527.
[20] Wu X B, Liu C S, Zhu Z G et al. Macromolecules, 2011, 44: 3605.
[21] Wu X B, Wang H G, Liu C S et al. Soft Matter, 2011, 7: 579.
[22] Wu X B, Wang H G, Zhu Z G et al. J. Phys. Chem. B, 2013, 117: 467.
[23] Wu X B, Liu C S, Ngai K L. Soft Matter, 2014, 10: 9324.
[24] Wu X B, Zhu Z G, Xu Q L et al. Physica B, 2008, 403: 2500.
[25] Zhou X M, Wu X B, Wang H G et al. Phys. Rev. E, 2011, 83: 041801.
[26] Wang H G, Wu X B, Zhu Z G et al. J. Chem. Phys. 2014, 140: 024908.
[27] Wang H G, Wu X B, Liu C S et al. J. Phys. Chem. B, 2012, 116: 13411.
[28] Wang W J, Kong X Z, Zhu Z G. Phys. Rev. E, 2007, 75: 041302.
[29] 汪盼盼, 王万景, 刘长松等. 岩土力学, 2009, 30: 129 [Wang P P, Wang W J, Liu C S et al. Rock and Soil Mechanics, 2009, 30: 129 (in Chinese)].
[30] Chai L C, Wu X B, Liu C S. Soft Matter, 2014, 10: 6614.



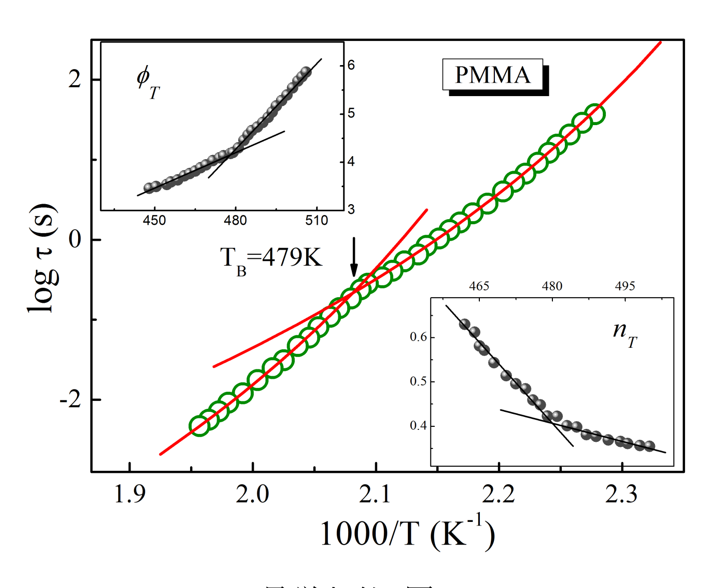
吴学邦等 图 1



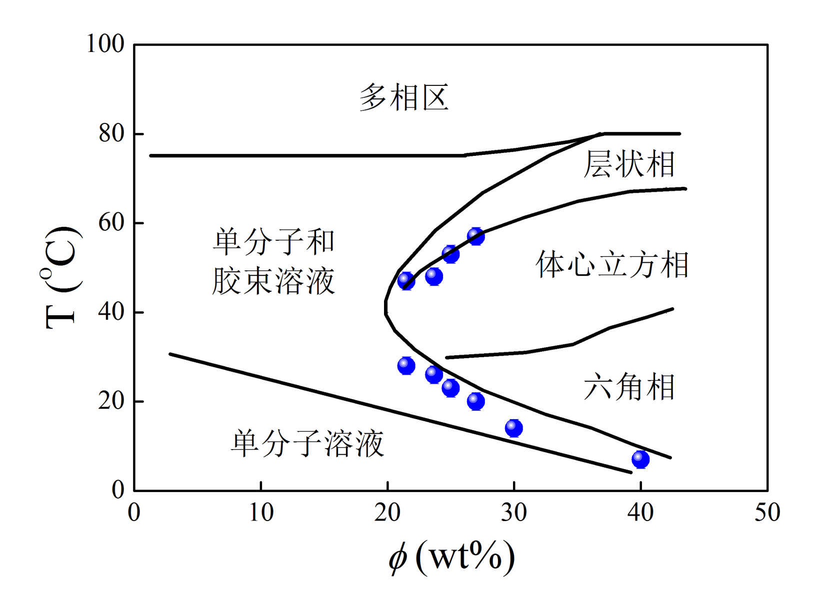
吴学邦等 图 2

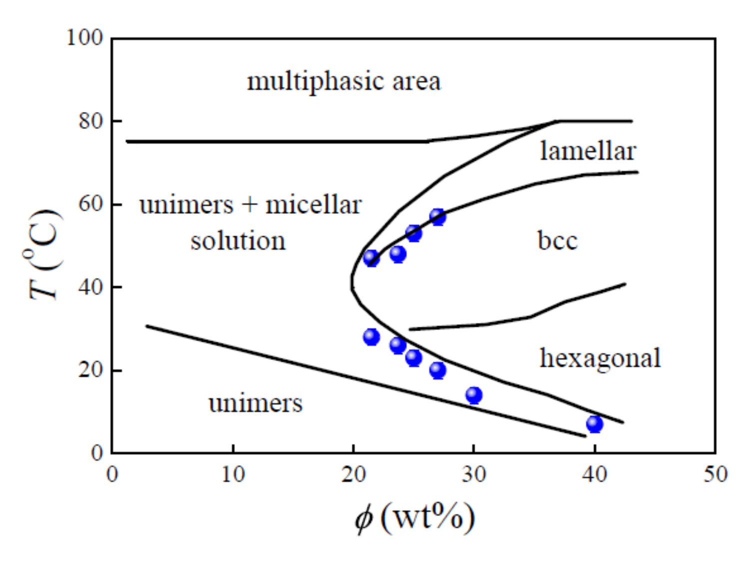


吴学邦等 图 3

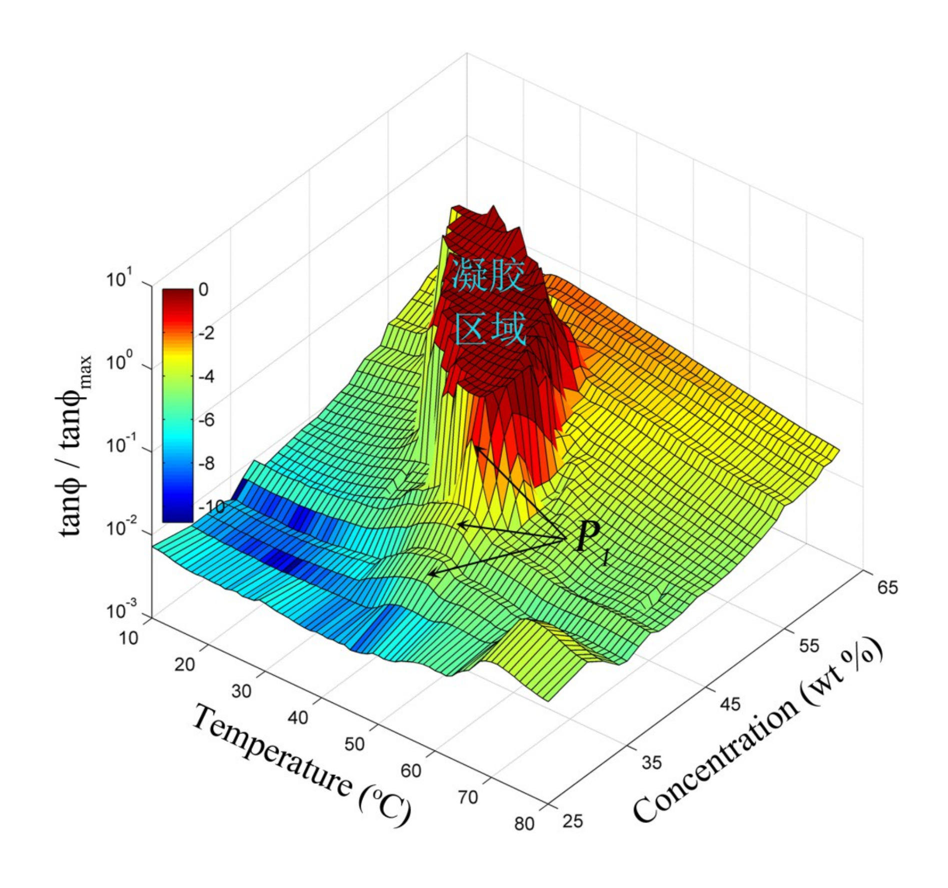


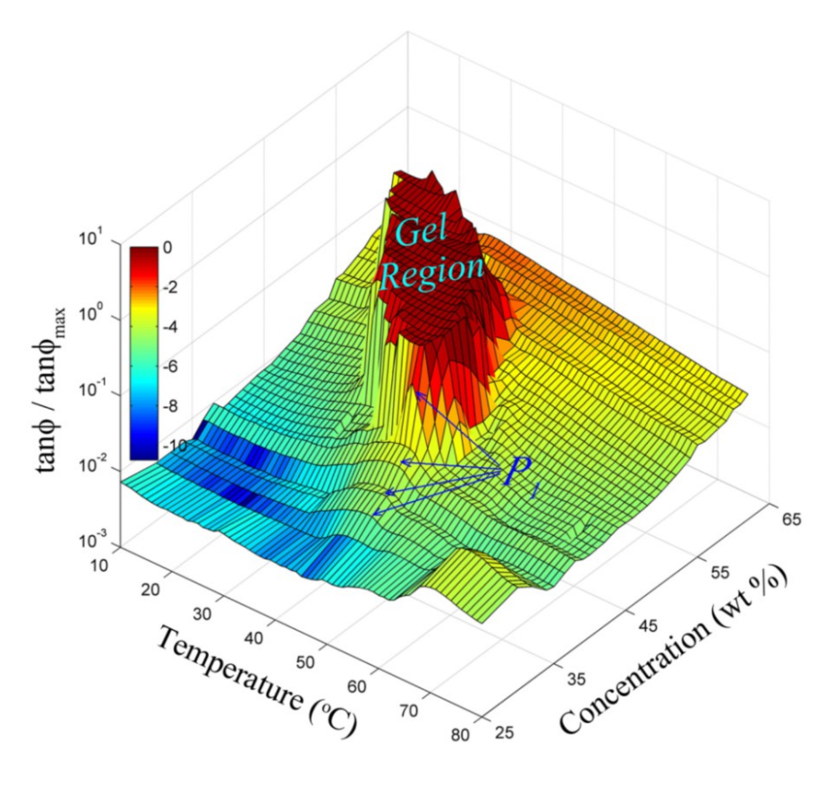
吴学邦等 图 4


多相区
层状相
单分子和
胶束溶液
体心立方相
六角相
单分子溶液
T (°C)
ϕ (wt%)

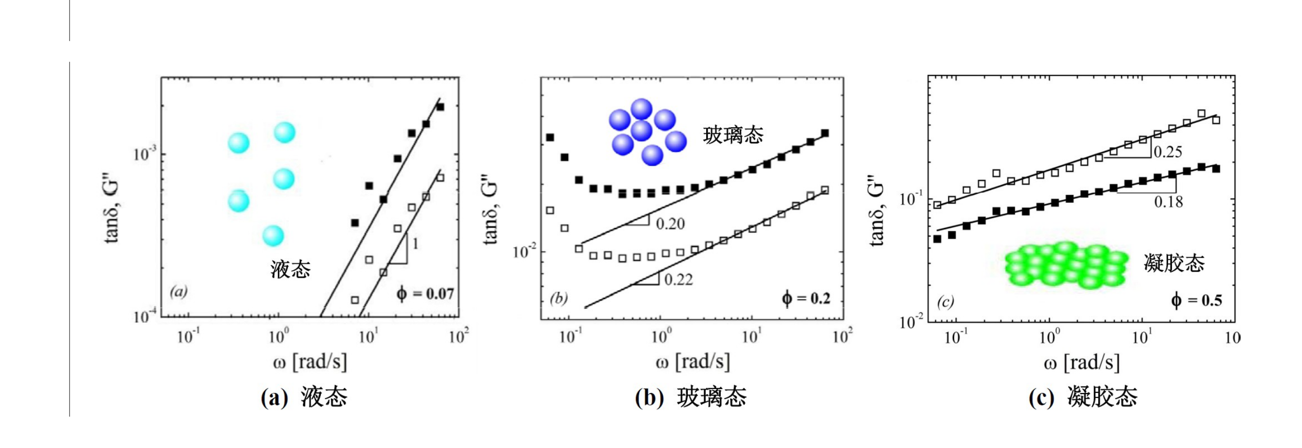

multiphasic area
lamellar
unimers + micellar
solution
bcc
hexagonal
unimers
T (°C)
ϕ (wt%)

吴学邦等 图 5

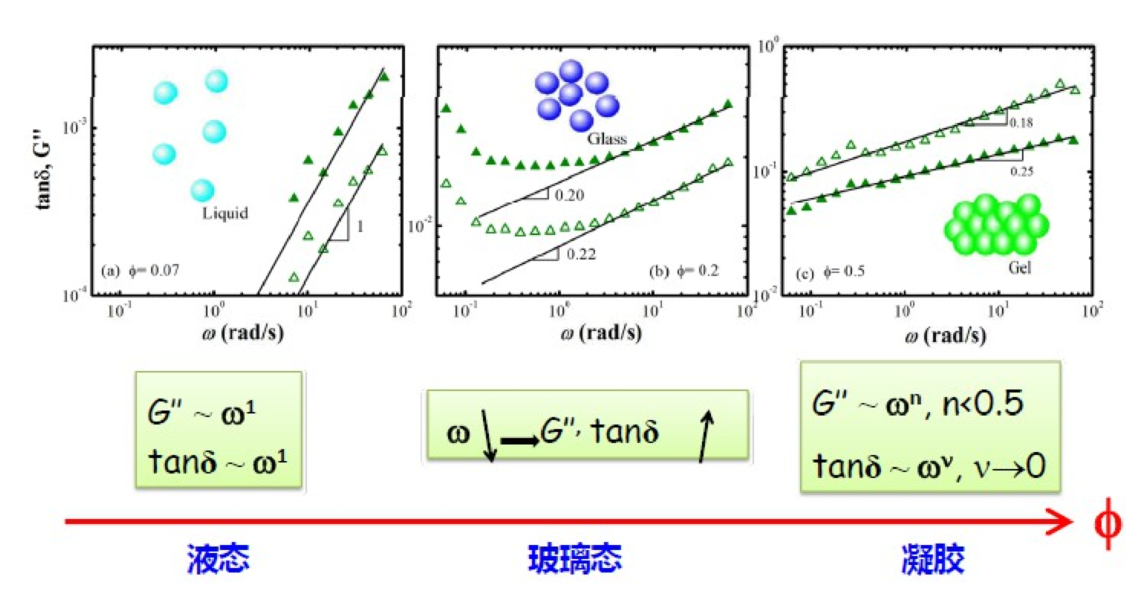

凝胶
区域
P_1
tanφ / tanφ$_{max}$
10^{1}
10^{0}
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
0
-2
-4
-6
-8
-10
10
20
30
40
50
60
70
80
Temperature (°C)
25
35
45
55
65
Concentration (wt %)



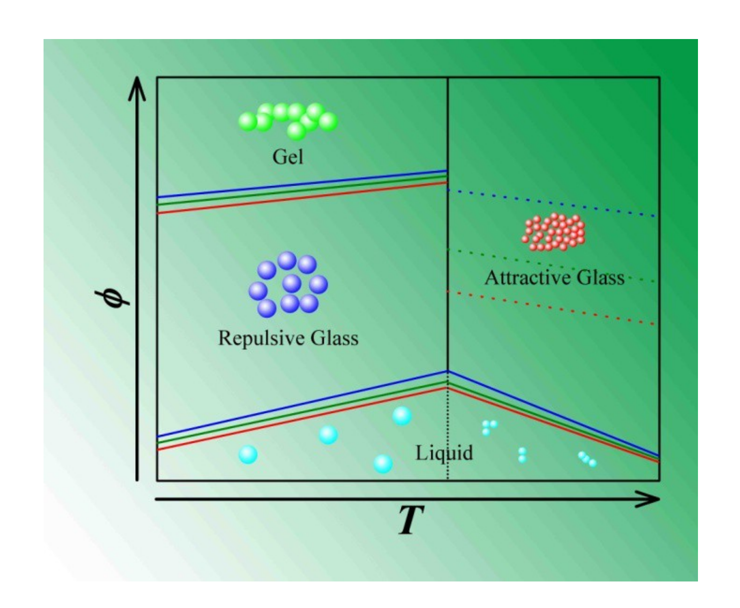
吴学邦等 图 6

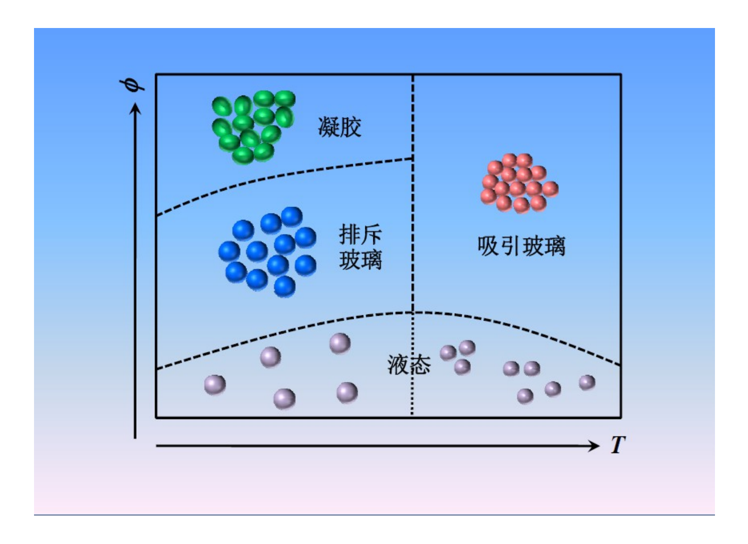


(a) 液态 **(b)** 玻璃态 **(c)** 凝胶态

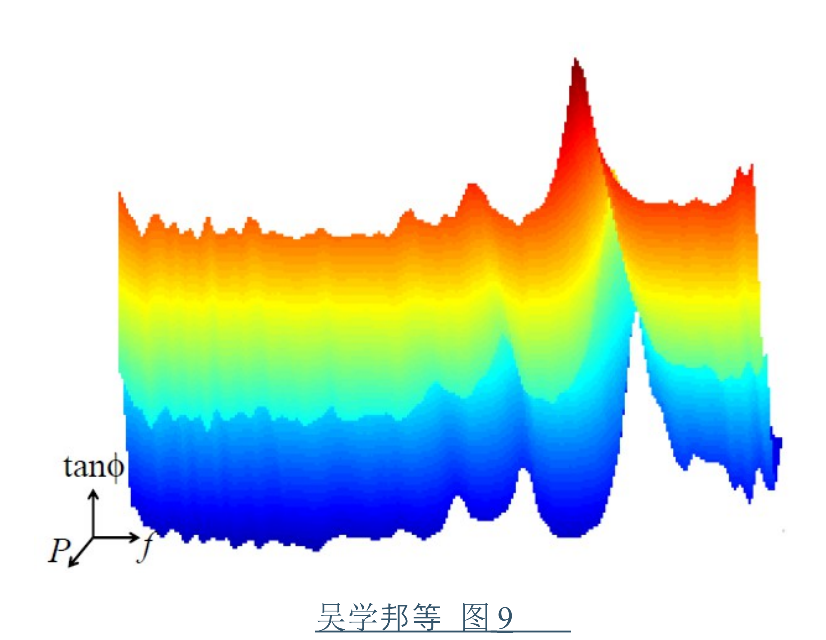

tanδ, G''
Liquid
(a) ϕ= 0.07
ω (rad/s)
Glass
0.20
0.22
(b) ϕ= 0.2
ω (rad/s)
0.18
0.25
Gel
(c) ϕ= 0.5
ω (rad/s)
G'' ~ ω¹
tanδ ~ ω¹
ω ↓ → G'', tanδ ↑
G'' ~ ωⁿ, n<0.5
tanδ ~ ωᵛ, ν→0
ϕ
液态
玻璃态
凝胶

吴学邦等 图 7

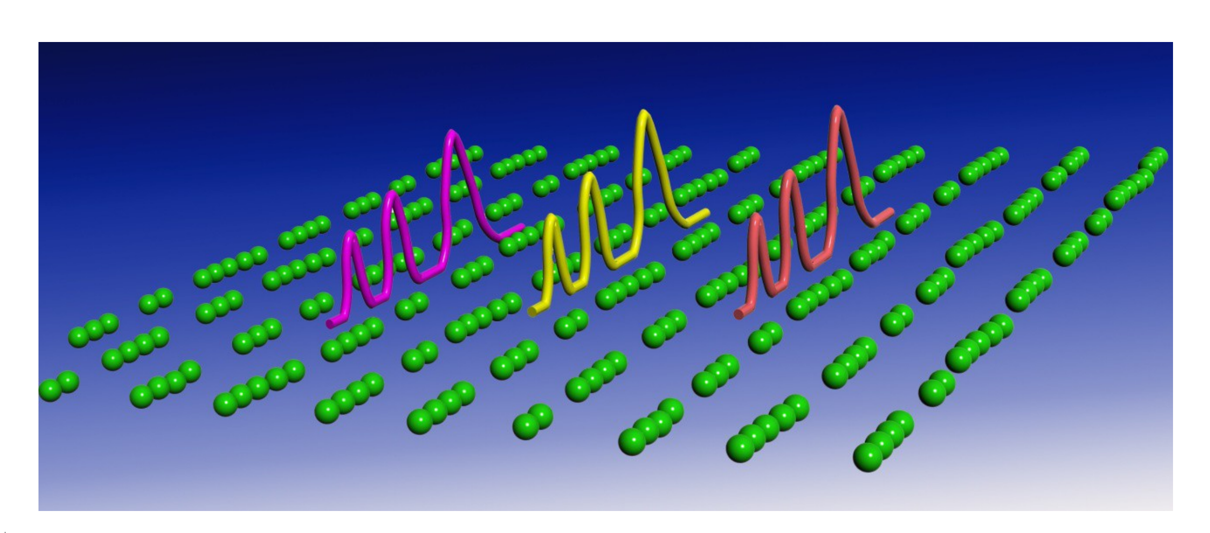

Gel
Repulsive Glass
Attractive Glass
Liquid
ϕ
T



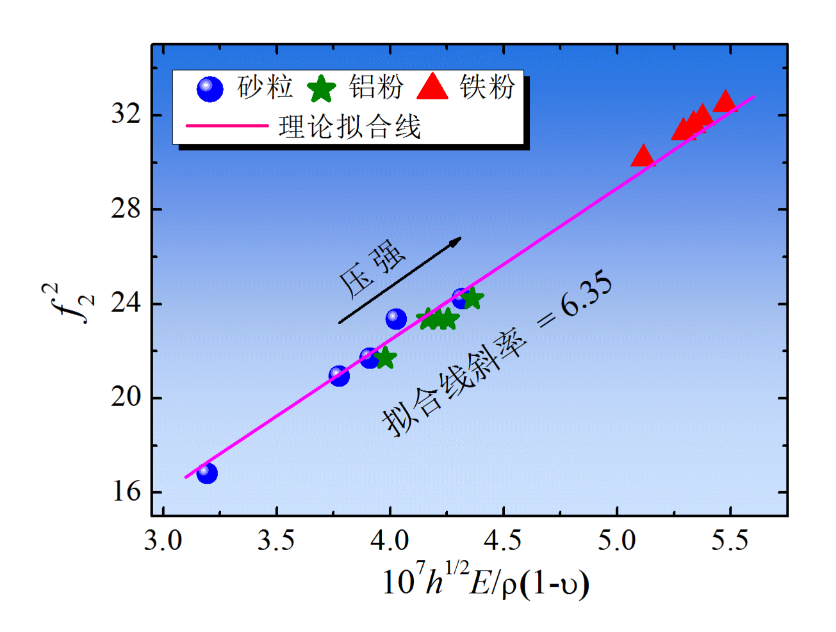
吴学邦等 图 8

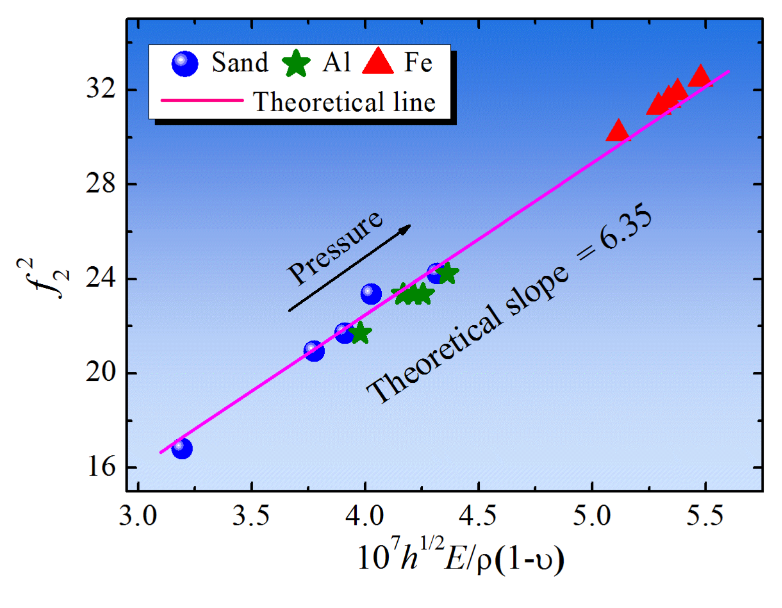


吴学邦等 图 9



吴学邦等 图 10


砂粒
铝粉
铁粉
理论拟合线
压强
拟合线斜率 = 6.35
f_2^2
$10^7 h^{1/2} E/\rho(1-\upsilon)$
32
28
24
20
16
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5


Sand
Al
Fe
Theoretical line
Pressure
Theoretical slope = 6.35
32
28
24
20
16
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
f_2^2
$10^7 h^{1/2} E/\rho(1-\upsilon)$

吴学邦等 图 11